

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-002899

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl. C08L 65/00
C08G 61/12
C08K 5/07
C09D 5/25
C09D157/12
C09D165/00
C09D171/00
C09D181/00
C09D201/02
H01B 3/30

(21)Application number : 11-174815

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1999

(72)Inventor : ABE KOICHI

OTA FUMIHIKO

TAKAYASU REIKO

(54) RESIN COMPOSITION AND INSULATING COATING FILM USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which is excellent in heat-resistance, mechanical properties, low-hygroscopicity, adhesiveness, moldability and low dielectric constant by blending (A) a copolymer obtained by polycondensation of (a) a quinoline monomer and a diadamantane monomer, and (B) an organic solvent.

SOLUTION: For the component a, 2-(2-fluorophenyl)-5-fluoro-4-phenylquinoline, for example, is used. For the component b, 1,6-bis(4-hydroxyphenyl)diadamantane, for example, is used. Polycondensation is carried out by blending the component a and the component b in the molar ratio (the component a/the component b) of 0.9-1.2 and reacting them in the presence of an organic solvent for 0.5-48 hr at 100-300° C with a catalyst such as sodium hydroxide and the like to obtain the component A (having a weight average molecular weight of 1,000-100,000). Methyl Cellosolve, for example, is used for the component B. The content of the component B to be used is such that the solid component concentration of the component A be 1-60 wt.%.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-2899

(P2001-2899A)

(43)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト(参考)
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	4 J 0 0 2
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 2
C 0 8 K 5/07		C 0 8 K 5/07	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25	5 G 3 0 5
157/12		157/12	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-174815

(22)出願日 平成11年6月22日(1999.6.22)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 阿部 浩一

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 太田 文彦

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物及びこれを用いた絶縁被膜

(57)【要約】

【課題】 耐熱性、機械特性、低吸湿性、接着性、成形性及び低比誘電率に優れた樹脂組成物並びに耐熱性、機械特性、低吸湿性、低比誘電率、接着性に優れた絶縁被膜を提供する。

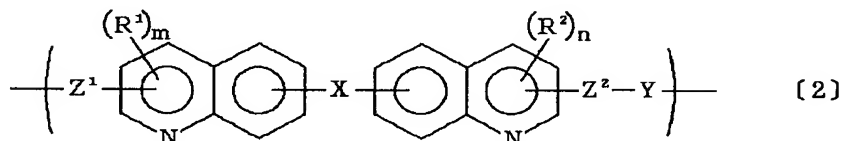
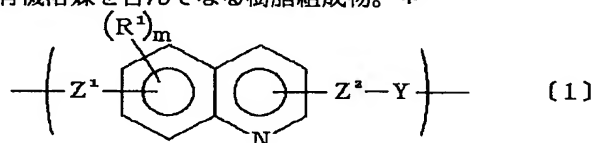
【解決手段】 (A) (a) キノリン類モノマ及び

(b) ジアダマンタン類モノマを重縮合して得られる共重合体並びに (B) 有機溶媒を含んでなる樹脂組成物およびこの樹脂組成物を基材上に塗布、乾燥して得られる絶縁被膜。

【特許請求の範囲】

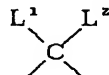
【請求項1】 (A) (a) キノリン類モノマ及び
(b) ジアダマンタン類モノマを重縮合して得られる共
重合体並びに (B) 有機溶媒を含んでなる樹脂組成物。*

* 【請求項2】 (A) 共重合体が、下記一般式〔1〕又
は一般式〔2〕
【化1】



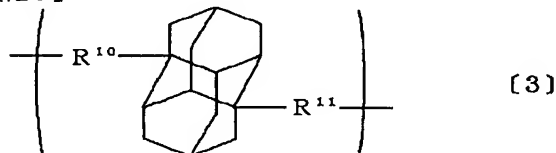
〔式中 R^1 及び R^2 は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリルオキシ基、ホルミル基($-\text{COR}^3$)、エステル基($-\text{CO}_2\text{R}^4$ 若しくは $-\text{OCO}\text{R}^5$)、アミド基($-\text{NR}^6\text{COR}^7$ 若しくは $-\text{CONR}^8\text{R}^9$)、ヘテロアリール基、シアノ基又は2つがつながって形成される不飽和結合を含んでもよい2価の炭化水素基を示し(但し、 $R^3 \sim R^9$ は、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す)、 m 及び n は、各々独立に0~5の整数であり、 X は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{A}-$ 、 $-(\text{O}-\text{A})_q-\text{O}-$ 又は $-\text{Q}-$ (但し、 q は1~3の整数であり、 A は、 $-\text{Ar}-$ (アリーレン基)、 $-\text{Hr}-$ (ヘテロアリーレン基)、 $-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{CO}-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{S}-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{S}(\text{O})-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{S}(\text{O})_2-\text{Ar}-$ 又は $-\text{Ar}-\text{Q}-\text{Ar}-$ を示し、 Q は

【化2】



(L^1 及び L^2 は、各々独立に、メチル基、トリフルオロメチル基又は2つがつながって形成される不飽和結合を含んでもよい2価の炭化水素基を示す)を示し、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に、単結合又はアリーレン基を示し、 Y は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$ を示す)で表される構成単位と、下記一般式〔3〕

【化3】



(式中 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{11}$ は、各々独立に、エーテル基又はフェニルエーテル基を示す)で表される構成単位とを有する共重合体である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の樹脂組成物を基材上に塗布、乾燥して得られる絶縁被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂組成物及びこれをを用いた絶縁被膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子部品の絶縁被膜としては脱水縮合型のポリイミド樹脂が種々用いられている(特開昭63-222444号公報、特開昭62-51294号公報等)。上記ポリイミド樹脂は、耐熱性、機械特性等に優れている反面、吸湿率が大いという問題を有している。更に、被接着物との接着性に劣る、代表的な導体である銅を用いた場合、加熱中に反応する。さらに、極性基であるカルボニル基を含んでいるため一般的に比誘電率が高く、信号の伝搬速度を高速化することが困難である等の問題を有している。

【0003】上記の対応として、近年キノリン環を含む重合体の検討がなされ、米国特許第4,000,187号明細書、米国特許第5,017,677号明細書、米国特許第5,247,050号明細書等に合成法が記載されている。キノリン環を含む重合体は、高温における耐熱性、機械特性に優れ、低吸湿性であるものの被接着物との接着性が悪い、成形性に劣る等の問題を有している。

【0004】一方、昨今の通信機器の小型化、高出力化、信号の高速化に伴い、耐熱性、機械特性等の他、低比誘電率が求められている。これは一般に配線の信号の伝搬速度(v)と、配線材料が接する絶縁材料の比誘電率(ϵ)とは、 $v = k / \sqrt{\epsilon}$ (k は定数)で示される関係があり、信号の伝搬速度を高速化するためには使用する周波数領域を高くし、また、そのときの絶縁材料の比誘電率を低くする必要があるからである。このため耐熱性、機械特性、吸湿性、接着性および成形性に優れ、かつ比誘電率が低い材料が要求されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】請求項1記載の発明は、耐熱性、機械特性、低吸湿性、接着性、成形性及び低比誘電率に優れた樹脂組成物を提供するものである。請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明の効果を奏し、特に機械特性、低吸湿性、及び低比誘電率に優れた樹脂組成物を提供するものである。請求項3記載の発明は、耐熱性、機械特性、低吸湿性、低比誘電率、接着性に優れた絶縁被膜を提供するものである。

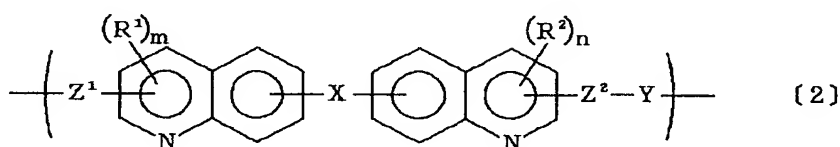
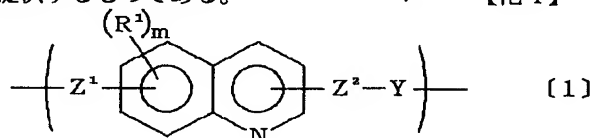
*

*【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) (a) キノリン類モノマ及び(b) ジアダマンタン類モノマを重縮合して得られる共重合体並びに(B) 有機溶媒を含んでなる樹脂組成物に関する。

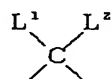
【0007】また、本発明は(A) 共重合体が、下記一般式〔1〕又は一般式〔2〕

【化4】



〔式中 R^1 及び R^2 は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリルオキシ基、ホルミル基($-\text{COR}^3$)、エステル基($-\text{CO}_2\text{R}^4$ 若しくは $-\text{OCOR}^5$)、アミド基($-\text{NR}^6\text{COR}^7$ 若しくは $-\text{CONR}^8$)、ヘテロアリール基、シアノ基又は2つがつながって形成される不飽和結合を含んでもよい2価の炭化水素基を示し(但し、 $R^3 \sim R^9$ は、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す)、 m 及び n は、各々独立に0~5の整数であり、 X は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{A}-$ 、 $-(\text{O}-\text{A})_q-\text{O}-$ 又は $-\text{Q}-$ (但し、 q は1~3の整数であり、 A は、 $-\text{Ar}-$ (アリーレン基)、 $-\text{Hr}-$ (ヘテロアリーレン基)、 $-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{CO}-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{S}-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{S}(\text{O})-\text{Ar}-$ 、 $-\text{Ar}-\text{S}(\text{O})_2-\text{Ar}-$ 又は $-\text{Ar}-\text{Q}-\text{Ar}-$ を示し、 Q は

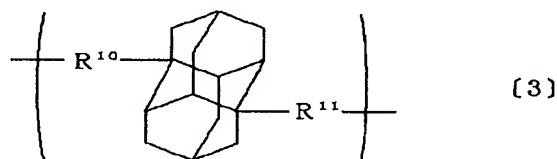
【化5】



(L^1 及び L^2 は、各々独立に、メチル基、トリフルオロメチル基又は2つがつながって形成される不飽和結合を含んでもよい2価の炭化水素基を示す)を示し、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に、単結合又はアリーレン基を示し、 Y は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$ を示す)で表される構成単位と、下記一般式〔3〕

【化6】

20



(式中 $R^{10} \sim R^{11}$ は、各々独立に、エーテル基又はフェニルエーテル基を示す)で表される構成単位とを有する共重合体である前記樹脂組成物に関する。

【0008】また、本発明は、前記樹脂組成物を基材上に塗布、乾燥して得られる絶縁被膜に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の樹脂組成物は、(A) (a) キノリン類モノマ及び(b) ジアダマンタン類モノマを重縮合して得られる共重合体を必須成分とする。

【0010】本発明における(a) キノリン類モノマとしては、例えば、2-(2-フルオロフェニル)-5-フルオロ-4-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-5-フルオロ-4-フェニルキノリン、4-(2-フルオロフェニル)-5-フルオロ-2-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-7-フルオロ-4-フェニルキノリン、2, 4-ジフルオロキノリン、2, 5-ジフルオロキノリン、2, 7-ジフルオロキノリン、2, 7-ジフルオロ-6-フェニルキノリン、4-(4-フルオロフェニル)-7-フルオロキノリン、6, 6'-ビス[2-(2-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン]、6, 6'-ビス[2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン]、6, 6'-ビス[2-(4-フルオロフェニル)-4-tert-ブチルキノリン]、6, 6'-ビス[4-(4-フルオロフェニル)-2-フェニルキノリン]、6,

50

5

6'-ビス-4-フルオロキノリン、6, 6'-ビス [4-(4-フルオロフェニル)-2-(2-ピリジル)キノリン]、6, 6'-ビス-2-フルオロキノリン、6, 6'-ビス [4-(4-フルオロフェニル)-2-メチルキノリン]、6, 6'-ビス [2-フルオロ-4-フェニルキノリン]、オキシ-6, 6'-ビス [2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン]、1, 4-ベンゼン-ビス-2, 2-[4-(4-フルオロフェニル)キノリン]、1, 4-ベンゼン-ビス-2, 2-[4-フルオロキノリン]、1, 4-ベンゼン-ビス-4, 4-[2-(4-フルオロフェニル)キノリン]、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピリデン-ビス [(4-フェノキシ-4-フェニル)-2-(4-フルオロキノリン)] 等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0011】その中でも、2-(2-フルオロフェニル)-5-フルオロ-4-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-5-フルオロ-4-フェニルキノリン、4-(2-フルオロフェニル)-5-フルオロ-2-フェニルキノリン、2-(4-フルオロフェニル)-7-フルオロ-4-フェニルキノリン、2, 4-ジフルオロキノリン、2, 5-ジフルオロキノリン、2, 7-ジフルオロキノリン、2, 7-ジフルオロ-6-フェニルキノリン、4-(4-フルオロフェニル)-7-フルオロキノリン、6, 6'-ビス [2-(2-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン]、6, 6'-ビス [2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン]、1, 4-ベンゼン-ビス-2, 2-[4-(4-フルオロフェニル)キノリン]、1, 4-ベンゼン-ビス-2, 2-[4-フルオロキノリン]、1, 4*

6

*-ベンゼン-ビス-4, 4-[2-(4-フルオロフェニル)キノリン]、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピリデン-ビス [(4-フェノキシ-4-フェニル)-2-(4-フルオロキノリン)] が好ましい。

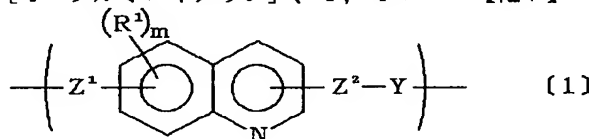
【0012】また、本発明における (b) ジアダマンタン類モノマとしては、例えば、1, 6-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジアダマンタン、1, 6-ビス (ヒドロキシナフチル) ジアダマンタン、1, 6-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ジアダマンタン等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0013】本発明における (a) キノリン類モノマ及び (b) ジアダマンタン類モノマの重縮合は、公知の方法により行うことができるが、例えば、(a) 成分と (b) 成分とをモル比 ((a)/(b)) を 0.9~1.2 となるようにして、必要に応じ有機溶媒存在下、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、無水炭酸カリウム、炭酸セシウム等の触媒を使用し、100~300℃、0.5~48時間程度反応させることにより (A) 共重合体を製造することができる。

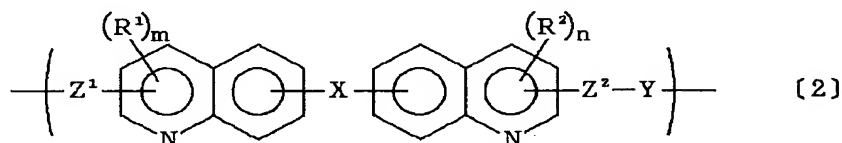
【0014】本発明における (A) 共重合体の重量平均分子量は、機械特性、成形性等の点から、(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値) 重量平均分子量が、1,000~100,000 であることが好ましく、5,000~50,000 であることがより好ましい。

【0015】本発明における (A) 共重合体が、下記一般式 [1] 又は一般式 [2]

【化7】



[1]

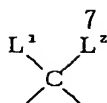


[2]

〔式中R¹及びR²は、各々独立に、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ホルミル基 (-COR³)、エステル基 (-CO₂R⁴若しくは-OCO R⁵)、アミド基 (-NR⁶COR⁷若しくは-CONR⁸R⁹)、ヘテロアリール基、シアノ基又は2つがつながって形成される不飽和結合を含んでもよい2価の炭化水素基を示し (但し、R³~R⁹は、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す)、m及びnは、各々独立に0~5の整数であり、Xは単結合、

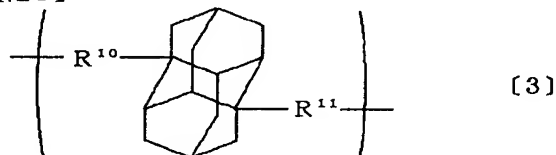
-O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-A-、-(O-A)_q-O-又は-Q- (但し、qは1~3の整数であり、Aは、-Ar- (アリーレン基)、-Hr- (ヘテロアリーレン基)、-Ar-O-Ar-、-Ar-CO-Ar-、-Ar-S-Ar-、-Ar-SO-Ar-、-Ar-SO-Ar-又は-Ar-Q-Ar-を示し、Qは

【化8】



(L^1 及び L^2 は、各々独立に、メチル基、トリフルオロメチル基又は2つがつながって形成される不飽和結合を含んでもよい2価の炭化水素基を示す)を示し、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に、単結合又はアリーレン基を示し、 Y は、 $-O-$ 又は $-O-A-O-$ を示す]で表される構成単位と、下記一般式〔3〕

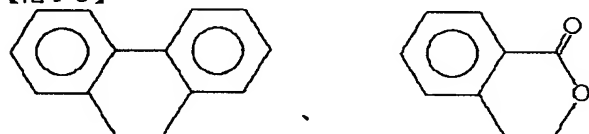
【化9】



(式中 $R^{10} \sim R^{11}$ は、各々独立に、エーテル基又はフェニルエーテル基を示す)で表される構成単位とを有する共重合体であることが好ましい。

【0016】上記一般式〔1〕又は一般式〔2〕の定義中で、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ドコシル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ジフェニルフェニル基等が挙げられる。ヘテロアリール基としては、例えば、ピリジル基、キノリジニル基、ピラジリル基等が挙げられる。 R^1 が2つ、 R^2 が2つ並びに L^1 及び L^2 がそれぞれ2つ、つながって形成される、不飽和結合を含んでいてもよい2価の炭化水素基としては、例えば、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 5-ペンチレン基等のアルキレン基、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、

【化10】



等が挙げられる。

【0017】一般式〔3〕の定義中でフェニル基は置換されていてもよく、この置換基としては、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基等が挙げられる。

【0018】本発明における(B)有機溶媒としては、(A)共重合体を溶解する有機溶媒が使用できる。そのような有機溶媒としては、例えば、メチルセルソルブ、メチルエチルケトン、N, N-ジメチルホルムアミド、

8

N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、キノリン、メシチレン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、m-クレゾール、クロロホルム、トルエン、キシレンなどが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。(b)有機溶媒の使用量は、(A)共重合体の固相分濃度が1~60重量%となるような量とすることが好ましい。

【0019】また、本発明の樹脂組成物には、(A)共重合体及び(B)有機溶媒の必須成分に加えて、良好な熱硬化性、機械特性等を付与するためにさらに、(C)重合性化合物を混合することができる。

【0020】そのような(C)重合性化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、スチレン、ジビニルベンゼン、4-ビニルトルエン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1, 3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1, 3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0021】(C)重合性化合物を使用する場合、その使用量は、(A)共重合体の量に対して、1~200重量%とすることが好ましい。この使用量が、1重量%未満では、熱硬化性の向上効果が不十分でフィルムの機械特性の向上効果が不十分となる傾向があり、200重量%を超えると、フィルムの電気特性が劣る傾向がある。

【0022】本発明の樹脂組成物は、浸漬法、スプレー法、スクリーン印刷法、回転塗布法等によってシリコンウエハー、金属基板、セラミック基板等の基材上に塗布され、60~500℃、10秒~2時間程度、空気中あるいはチッ素等の不活性ガス中、加熱乾燥して、有機溶媒を除去することによりベタツキのない塗膜とすることができる。この塗膜の膜厚には特に制限はないが、耐熱性等の点から、0.05~50μmであることが好ましく、0.1~10μmであることがより好ましく、0.

2～5 μmであることが特に好ましい。

【0023】上記塗膜は、半導体装置、マルチチップモジュール多層配線板等の電子部品における絶縁被膜として好適であり、半導体装置においては、表面保護膜、バッファークコート膜、層間絶縁膜等として使用することができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

6, 6'-ビス(2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン) 74.0 g (0.124モル、1.03当量)、1, 6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジアダマンタン 45.1 g (0.121モル、1.00当量)、無水炭酸カリウム 24.9 g (0.181モル、1.5当量)を2000mlの四つ口フラスコに加え、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン 450ml、トルエン 90mlを加えた。塩化カルシウム管及び水分除去のためのディーンスターク管を付けた水冷式の冷却管、乾燥窒素導入管、メカニカルスターラ、温度計を設置した。

【0025】オイルバスを使用し、2時間加熱還流し、更に2時間トルエンと共に系中の水分を留去した。溶液は最初は黄色であったが、段々茶褐色に変わり、この段階で黒色になった。更に反応温度を200℃まで上げ、6時間反応させた。反応溶液は黒色から粘度上昇とともに深青色に変わっていった。N-メチル-2-ピロリドン 650mlを加えて希釈し冷却することにより反応を停止した。得られたポリマ溶液を精製するために、水中へ投入し沈殿させた。更に、50℃の水中で2時間攪拌し洗浄することを3度繰り返した後、重合体をろ別し、60℃の真空乾燥機で一昼夜乾燥させた。重合体収量は94.1 g (83.7%)であった。このものの重量平均分子量は、21,200、ガラス転移点は約290℃であった。

【0026】次に、500ml三つ口フラスコに攪拌棒、冷却管、温度計をセットした後、上記重合体を60g、シクロペンタノン 400gを入れ、室温で1時間攪拌溶解させ樹脂溶液を得た。次に、200mm×200mm×2mmのパイレックスガラス板に0.025mm厚のポリイミドフィルム(ユーピレックス-25S、宇部興産(株)製)の耐熱テープを用い貼った。得られたワニスをバーコータを用い均一に塗布し、チッ素雰囲気中、100℃、20分、200℃、20分加熱乾燥させシクロペン

タノンを除いた厚さ約0.030mmのフィルムを得た。得られたフィルムを用いて、10KHzでの比誘電率、誘電正接を測定した。

【0027】また、上記とは別途、樹脂組成物溶液を、フィルタ濾過し、窒化珪素皮膜を形成したシリコンウエハ上に滴下してスピンコートした。ついで、ホットプレートを用いて、110℃で120秒加熱し、1μmの塗膜を形成した後、チッ素雰囲気中、350℃で1時間ベークして、窒化珪素皮膜と樹脂の熱処理膜のピール強さ(接着力)を確認した。これらの結果を表1に示した。

【0028】比較例 1

6, 6'-ビス(2-(4-フルオロフェニル)-4-フェニルキノリン) 74.0 g (0.124モル、1.03当量)、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン 42.4 g (0.121モル、1.00当量)、無水炭酸カリウム 24.9 g (0.181モル、1.5当量)を2000mlの四つ口フラスコに加え、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン 450ml、トルエン 90mlを加えた。塩化カルシウム管及び水分除去のためのディーンスターク管を付けた水冷式の冷却管、乾燥窒素導入管、メカニカルスターラ、温度計を設置した。

【0029】オイルバスを使用し、2時間加熱還流し、更に2時間トルエンと共に系中の水分を留去した。溶液は最初は黄色であったが、段々茶褐色に変わり、この段階で黒色になった。更に反応温度を200℃まで上げ、6時間反応させた。反応溶液は黒色から粘度上昇とともに深青色に変わっていった。N-メチル-2-ピロリドン 650mlを加えて希釈し冷却することにより反応を停止した。得られたポリマ溶液を精製するために、水中へ投入し沈殿させた。更に、50℃の水中で2時間攪拌し洗浄することを3度繰り返した後、重合体をろ別し、60℃の真空乾燥機で一昼夜乾燥させた。重合体収量は93.6 g (85.3%)であった。このものの重量平均分子量は、32,100、ガラス転移点は約306℃であった。

【0030】次に、500ml三つ口フラスコに攪拌棒、冷却管、温度計をセットした後、上記重合体を60g、シクロペンタノン 400gを入れ、室温で1時間攪拌溶解させ樹脂溶液を得た。次に実施例1と同様にして各測定を行い結果を表1に示した。

【0031】

【表1】

表 1

	比誘電率	誘電正接	接着強さ
実施例1	2.4	0.0010	はがれなし
比較例1	2.8	0.0010	若干はがれあり

測定条件：比誘電率（1.0KHz）、
接着強さ（室温での窒化珪素との接着力；クロスカット試験）

【0032】

【発明の効果】請求項1記載の発明は、耐熱性、機械特性、低吸湿性、接着性、成形性及び低比誘電率に優れた樹脂組成物を提供するものである。請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明の効果を奏し、特に機械特性、*

*低吸湿性、及び低比誘電率に優れた樹脂組成物を提供するものである。請求項3記載の発明は、耐熱性、機械特性、低吸湿性、低比誘電率、接着性に優れた絶縁被膜を提供するものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

タームコード⁷ (参考)

C 0 9 D 165/00

C 0 9 D 165/00

171/00

171/00

A

181/00

181/00

201/02

201/02

H 0 1 B 3/30

H 0 1 B 3/30

M

(72)発明者 高安 礼子

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

Fターム(参考)

4J002 CE001 EA036 EB026 ED026

EE036 EJ026 EP016 EU026

EU056 FD206 GQ01

4J032 BA12 CA32 CB01

4J038 CM021 DK001 DN011 KA06

PB09 PC02 PC08

5G305 AA02 AA11 AB10 AB15 AB24

AB26 AB34 BA09 CA32 CA51